

## A szikesedés kémiája és fiziko-kémiája (Történeti áttekintés)

Azokat a talajokat, melyek képződését a vízben jól oldódó sók felhalmozódása, mennyiségének növekedése jellemez, termékenységüket a talaj folyadékfázisának, oldatának sókoncentrációja, s ezzel kölcsönhatásban szilárd fázisának sajátos kolloidkémiai állapota határozzák meg, szikes talajoknak nevezzük.

A szikes talajok képződésének anyagforgalmát az jellemzi, hogy a felhalmozódási folyamatok intenzívebbek, mint a kilúgozódási folyamatok, s a talajban a helyszínen képződött, vagy odaszállított szervesetlen sók mennyisége több, mint a talajból a csapadékkal, öntözővízzel, vagy a kettővel együttesen kilúgozott sók mennyisége. A talajban a felhalmozódás uralkodóvá válhat akkor is, ha a kilúgozás valamely oknál fogva - pl. kevés csapadék, felszínhez közeli talajvíz, kedvezőtlen drénviszonyok - korlátozott, s a talajba jutó, esetleg csak korlátozott mennyiségű sók nem, vagy kismértékben lúgzódnak ki.

A talaj sókészletének növekedésével változik a talaj oldható sóinak kémiai összetétele, a szikesedés jellege. Minél erőteljesebb a sófelhalmozódás, minél nagyobb a talaj sókészlete, annál inkább megnő ezen belül a vízben jól oldódó sók, elsősorban nátriumsók aránya. A vízben jól oldódó sók mennyiségének

növekedésével nő a talajoldat összes sókoncentrációja. A talaj folyadékfázisában a vízben jól oldódó sók, többnyire a nátriumsók, ill. ezek ionjai válnak uralkodóvá. A sófelhalmozódás, a talajoldat koncentrációjának növekedése, kémiai összetételének változása megváltoztatja egyrészt az oldat és a talaj szerves-ásványi kolloidjai, másrészt az oldat és a növény gyökérzete közötti kölcsönhatás feltételeit. Ezek a változások maguk után vonják a talaj szilárd fázisa fizikai és kolloidkémiai állapotának megváltozását, közvetlenül vagy közvetve hatnak a talajon élő növény víz- és tápanyagfelvételére.

A nagy sótartalom kedvezőtlen hatása a talaj termékenységére több évszázada jól ismert jelenség. TESSEDIK 1804-ben megjelent munkája egyike az első olyan közleményeknek, mely a nátriumot a szikes talajok lényeges, annak termékenységét meghatározó alkotórészeként említi. Ugyancsak ebben a munkájában idézi TESSEDIK a PÁZMÁNDY által 1770-ben hazánkban végzett szikes talaj elemzéseket. PÁZMÁNDY adataira és saját megfigyeléseire támaszkodva utal arra, hogy a Békés, Csanád, Csongrád és Heves megye szikeseinek felszínén kivirágzott só, mai elnevezéssel a nátrium-karbonát és nátrium-hidrokarbonát keve-

réke. IRINYINEK néhány évtizeddel később megjelent munkája (1839) már nemcsak a sókivirágzások kémiai elemzésének adatait közli, hanem több elméleti megállapítást is közöl a szóda képződésének lehetőségeire, a szódaképződés és szikesedés kapcsolatára, a szódás szikesek javítására vonatkozóan.

A múlt század közepétől egyre nagyobb gyakorisággal jelennek meg azok a közlemények, jelentések, amelyek a szikes talajok előfordulásával, képződésük feltételeivel, tulajdonságaival foglalkoznak.

A dél-amerikai szikes talajok első részletes leírása MOUSSEY és STELZNER nevéhez fűződik és 1860-ból, ill. 1885-ből származik (cit. GLINKA, 1914).

A XIX. század közepén kezdődött és a század végére gyakorlatilag befejeződött Oroszország európai és közép-ázsiai részén a szikes talajok felmérése és tulajdonságainak jellemzése. E munkákra támaszkodva jelent meg az oroszországi szikesek első tudományos leírása ZEMATCHENSKITÓL 1894-ben (cit. GLINKA, 1914).

Az Egyesült Államok szikes talajainak szisztematikus vizsgálata a múlt század második felében kezdődött HILGARD (1896, 1910) munkásságával, s első szakasza a század első éveiben zárult le.

Ugyancsak erre az időre esik a hazai szikkutatás erőteljesebb megindulása SZABÓ (1861), MURAKÖZY (1902), s már részben TIMKÓ (1913), TREITZ (1896, 1902, 1924) és SIGMOND (1902, 1903) tevékenységével.

Annak a felismerése, hogy a sófelhalmozódás, a vízben jól oldódó sók sajátos dinamikája a szikes talajok képződésében meghatározó szerepet játszik, a geológusok, kémikusok és talajtanosok figyelmét a tudományosan

megalapozott szikkutatás már eme korai éveiben a sóképződés és sófelhalmozódás lehetséges útjainak megismerése felé irányította. PARISH (1852), TSCHUDI (cit. GLINKA, 1914) 1860-ban Dél-Amerika szikes talajainak leírásában a talajban felhalmozódott sók forrásaként, részben a sókban gazdag geológiai rétegeket, részben a tengeri eredetű üledéket jelölik meg. BOSSIGNAULT 1874-ben megjelent munkájában a magma képződést és a vulkáni tevékenységet jelöli meg, mint a sók elsődleges forrását. Elméletének megfelelően a szikes talajok előfordulását a vulkánikus régiókban keresi, s a termálvizek előfordulásával hozza kapcsolatba (cit. GLINKA, 1914). Ugyancsak ebbe a csoportba tartozik TREITZ (1924) gázexhalációs szikképződési elmélete. POSEPENY 1877-ben publikált munkájában arra a következtetésre jut, hogy a csapadékkal szállított sók minden zárt medencében felhalmozódnak (cit. GLINKA, 1914). WISSOTSKI (1899) és DIMO (1907) szintén a sók atmoszférikus eredetét tartják jellemzőnek.

HILGARD (1910), HARRIS (1920), GLINKA (1914), FERSMAN (1934) majd később POLINOV (1956), KELLEY (1928, 1951), KOVDA (1937, 1946) mutattak rá arra, hogy a talajban felhalmozódó ásványi sók alapvető forrásai a kristályos kőzetek, s az ásványi sók képződésének elsődleges folyamata a kristályos kőzetek mállása. E folyamat termékeiként képződnek a sók, jutnak be a természetes vizekbe, az üledékes kőzetekbe és a talajba.

HILGARD (1910) a szikes talajok eredetét tárgyalva a következőket írja: "Ezek (mármint a szikes talajok) természetes eredményei a csapadékszegénységnek, annak, hogy az nem

elegendő ahhoz, hogy a minden talaj alapvető részét képező közetpor mállásakor rendszeresen képződő sókat kilúgozza". GLINKA (1914) HILGARD fenti sófelhalmozódási elméletét tárgyalva rámutat arra, hogy a felhalmozódás három fontos tényezője:

- a kőzetek mállása,
- a mállási termékek elszállítása képződésük helyéről,
- a szállított mállástermékek felhalmozódása száraz éghajlatú, rossz drénviszonyokkal rendelkező területeken.

FERSMAN (1934) megállapítja azt, hogy valamely területen a sók geokémiáját, kivonásuk sorrendje a málláskor, a képződött vegyületek mozgékonyasága és a mállástermékek oldatból való kicsapódásának sorrendje határozza meg. FERSMAN geokémiai elméletét POLINOV (1956), KOVDA (1946), és KOVDA et al. (1969) alkalmazták a talajban történő sófelhalmozódására.

A sófelhalmozódás diamikájától függően a szikes talajok különbözhetnek egymástól:

- összes ásványi sókészletükben,
- a felhalmozódott ásványi sók kémiai összetételében,
- az ásványi sók vertikális eloszlásában, a talaj sóprofiljában.

A szikes talajok sókészletében, sóprofiljában, a sók kémiai összetételében lévő különbségek lényeges szerepet játszanak a talajok termékenységében, milyenségében. A sókészlet és sóprofil különbözőségét veszi alapul 'SIGMOND (1923) a magyarországi szikesek osztályozásánál. 'SIGMOND (1903) a szikes talajok összes só- és szódataralmuk alapján történő osztályozásával kapcsolatban a következőket írja: "Eddig ismeretett tapasztalatainkból ismeretes, hogy a szikes talaj sajátosságai közé tartozik, hogy a sók eloszlása úgy víz-

szintes, mint függőleges irányban nagyban változó. Éppen ezért nagyobb terület sótartalmát csak akként becsülhetjük meg, hogy a talajt a benne foglalt sók szerint osztályozzuk és az egy osztályba tartozó területek kiterjedését meghatározzuk". TREITZ (1924) "völgyi" és "háti" szikeket különböztet meg. Mind a völgyi, mind a háti szikek csoportjába különböző változatok tartoznak, de mint írja, a mélyfekvésű területeken uralkodó sós talajok a hátakon alárendelt helyet foglalnak el.

A szikes talajok elválasztása szolonyec és szoloncsák talajokra, melyet az orosz talajtanos szakemberek (GLINKA, 1914) alkalmaztak először, figyelembe veszi nemcsak a talaj morfológiai bélyegeit, hanem fizikai és kémiai tulajdonságaikat, ezen belül a sók mennyiségét, milyenségét és eloszlását is. A szoloncsák talajokon belül már a század első éveiben PRASZOLOV (1914), POLINOV, NESZTRUJEV, DIMO (cit. GLINKA, 1914) elkülönítik a karbonát szoloncsákokat és a szulfát-klorid szoloncsákokat. KOVDA (1937) a szoloncsákokat a bennük felhalmozódott sók milyensége szerint csoportosítva nyolc osztályt különít el. Később a sókészlet toxikus határértékeit a sók milyenségének függvényében adja meg (KOVDA et al., 1969).

Némileg eltér az előbbiektől az Egyesült Államokban alkalmazott szikes osztályozás. HILGARD 1877-1890 között számos adatot közöl a szikesek elterjedéséről és tulajdonságairól. Véleményét a szikesek képződéséről 1910-ben megjelent összefoglaló munkájában adja. Itt az alkáli talajok közé sorolja mindazokat a szikes talajokat, melyek szárazföldi eredetűek. Mint írja "a tényleges alkáli talajok tulajdonságaikban és eredetükben teljesen különböz-

nek a tengermelléki sós talajoktól". "Többségükben előfordulásuk határozottan és egyedül az éghajlati feltételekre vezethető vissza". Az alkáli talajokat tovább osztja fehér és fekete alkáli talajokra. Lényegében HILGARD osztályozását veszi át MARBUT (1928a,b), aki Észak- és Dél-Amerika talajainak osztályozását ismertette a szikes talajokról a következőket írja: "Az alkáli kifejezés az Egyesült Államokban a talajok egy csoportjának jellemzésére használt és azokra a talajokra vonatkozik, melyeknél a talaj valamely részében a vízben oldható sók olyan koncentrációban halmozódtak fel, amely gátolja, vagy teljesen megakadályozza a növények fejlődését. Csoportosíthatóak mechanikai összetételük, vagy a profil más olyan tulajdonságai alapján, ami megfelel a felhalmozódott sók jellegének. Az utóbbinak megfelelően két csoport van: a "fehér alkáli" és a "fekete alkáli". Az előző kloridokból és szulfátokból, az utóbbi a szóda karbonátjából tevődik össze". Ez az osztályozás a sós és alkáli talajokat geomorfológiai és éghajlati alapon választja el. Az alkáli talajokat képződési feltételeiknek megfelelően a sivatagi és félsivatagi zóna talajai közé sorolja, annak ellenére, hogy már ebben az időben is jól ismert, hogy a szikes talajok előfordulása nem kötődik a félsivatagi és sivatagi zónákhoz. Az osztályozás figyelembe veszi a sók milyenségét, de nem veszi figyelembe a kicserélhető nátrium mennyiségét, holott a MARBUT által közreadott osztályozás (1928a,b) idején már nemcsak az ioncsere jelensége és alapvető összefüggései voltak ismertek, hanem az is, hogy a kicserélhető nátrium mennyiségének megnövekedése a talajban lényegesen rontja annak fizikai, vízház-

tartási tulajdonságait, s ezzel együtt termékenységét is. HISSINK (1916, 1922, 1924), GEDROIC (1912, 1914, 1922), SIGMOND (1916, 1926, 1927, 1929) és KELLEY (1948, 1951) munkájuk során igen részletesen foglalkoztak az ioncsere összefüggéseivel, a nátrium teltettség változásának a talajok kolloid-kémiai állapotára gyakorolt hatásával. SIGMOND erről a következőket írja: "Az alkáli talajok vonatkozásában három szerző: GEDROIC, HISSINK és SIGMOND különböző nézőpontból kiindulva, egymástól függetlenül azonos eredményre jutottak". HISSINK már 1916-ban vizsgálta a különböző klorid-oldatok hatását a talaj vízáteresztő képességére. Modellkísérleteiben a só-oldatokkal kezelt talajt vízzel kilúgozva azt találta, hogy az előzőleg NaCl-oldattal kezelt talaj a kilúgozás során rövid időn belül víz-átnemeresztővé vált. A kalciumklorid-oldatokkal kezelt talajok esetén ilyen hatás nem volt. A kísérletek alapján arra a következtetésre jut, hogy a vízáteresztő képességben mutatkozó különbségekben a "báziscserének" kell, hogy szerepe legyen. Ezzel a jelenséggel kapcsolatba hozza a hollandiai polderok tenger-vízzel időszakosan elöntött talajainak rossz vízáteresztő képességét. Későbbi munkáiban kimutatja, hogy e talajok nagy mennyiségben tartalmaznak kicserélhető nátriumot és magnéziumot. Megfigyelte azt is, hogy az időszakos tengervíz hatás megszűnése után a nátrium hamarosan kicserélődik a kalcium-karbonát  $\text{Ca}^{2+}$  ionjára.

GEDROIC 1912-ben megjelent tanulmányában arról ír, hogy a "kationcsere a szikes talajok kialakulásában rendkívül nagy szerepet játszik". A nátrium-teltettség és a talajok diszperzitás foka közötti összefüggést vizsgálva meg-



állapítja, hogy az adszorbeáló talajkomplex diszperzitás foka csupán az adszorbeált bázisok milyenségétől, s azok relatív mennyiségétől függ. A csak kicserélhető  $\text{Ca}^{2+}$ -ot és  $\text{Mg}^{2+}$ -ot tartalmazó talajoknak a diszperzitás foka kicsi. Ha a talajok az előbbieket mellett kicserélhető hidrogént is tartalmaznak a diszperzitás nő, s ha a kicserélhető nátriumionok mennyisége megnő, az adszorpciós komplex diszperzitás foka a nátrium telítettségének növekedésével párhuzamosan nő. Felhívja arra a figyelmet, hogy a nátriumsó-oldatok koaguláló hatása csak jóval nagyobb koncentrációknál érvényesül, mint a kalcium- és magnéziumsók koaguláló hatása. Ezt a jelenséget a nátriummal telített talaj oldatában mindig jelen lévő  $\text{OH}^-$ -ionok hatásával magyarázza. 'SIGMOND 1905-ben megjelent munkájában rámutatott arra, hogy a Tiszántúlon nagy területeken található szikes talajok, melyek nátrium-karbonátot nem tartalmaznak, igen nehéz mechanikai összetételűek, s kedvezőtlen fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. E szikes talajok kedvezőtlen fizikai tulajdonságait véleménye szerint a felső szintjükben felhalmozódott nátrium zeolitok okozzák.

Ismeretes az, hogy egészen a harmincas évekig a talajkolloidok adszorpcióra képes szervesetlen részét zömében amorf alumíniumszilikátokból álló képződménynek tekintették és összefoglalóan zeolitoknak nevezték. 'SIGMOND az 1910-es években kezdte el mesterséges zeolitokkal végzett modellkísérleteit. Szintetikus kalciumzeolit előállítása során tapasztalta, hogy a nátriumzeolitot kalciumklorid-oldattal kezelve az eredetileg víz-átnemjárható preparátum hirtelen szemcséssé, vízáteresztővé vált. A modellkísérletek megfigyeléseit

később a szikes talajokra alkalmazva megállapítja, hogy a rossz vízvezető képességű szikes talajok zeolitkomplexe sok kicserélhető nátriumot tartalmaz ('SIGMOND, 1926). A különböző szikes talajok kicserélhető kationjainak vizsgálata alapján arra mutat rá, hogy a kevés oldható só, de szódát nem tartalmazó szikesekben legnagyobb a kicserélhető nátriumionok mennyisége. Kevesebb kicserélhető nátriumot mért a sós (szoloncsák) talajokban és ezeknél lényegesen kevesebbet a nem szikes talajokban.

A savas és lúgos közegben történő talajkilúgzás kemizmusa közötti különbségre GLINKA (1914) mutatott rá először. 'SIGMOND, GLINKA vizsgálatainak tovább haladva tanulmányozta a savas, semleges és lúgos közegben történő kilúgzás mechanizmusa közötti különbségeket ('SIGMOND, 1927, 1928a).

Ezzel kapcsolatban megállapítja, hogy a szikes talajok képződése közben végbemenő kémiai átalakulások lényegesen különböznek mind az erdei, mind a mezősegi talajokat jellemző kilúgzási folyamatoktól. Mint írja: "Ennek fő oka pedig abban található, hogy a szikes talajokat képződésük folyamán állandóan különböző hígítású nátriumsókkal gazdagított talajoldat járta át, amely egyrészt a felsőbb szintekből a zeolitszerű alumínium-hidroszilikát bázisait kicserélte és a mélyebb rétegekbe kilúgozta, másrészt a humuszt is a felsőbb szintekből a mélyebb szintekbe lúgozta ki" ('SIGMOND, 1927).

GEDROIC (1922) lényegében szintén GLINKA megállapításain haladva, éles különbséget tesz savas és lúgos közegben történő kilúgzás között. A sós talajok lúgos közegben történő kilúgzásának két fázisát különíti el:

a) a talaj oldható sóinak kilúgzása, a közeg lúgossá válása,

b) a kicserélhető nátrium szabaddá válása és részbeni helyettesítése a víz hidrogénionjával, a humuszeolit komplex meg bomlása, amorf kovásv képződése.

GEDROIC a fentieknek megfelelően a szikes talajok képződésének alábbi genetikai sorát állítja fel:

Szoloncák - Szolonyec - Szology.

'SIGMOND GEDROIC fenti kilúgzási elméletét átvéve, azt a szikes talajok általa kidolgozott osztályozásának alapjaként fogadta el. Az Első Nemzetközi Talajtani Kongresszuson tartott előadásában ('SIGMOND, 1928a) a szikes talajok osztályozására a következő klasszifikációt alkalmazta:

*Sós talajok:* sósak, a sók mennyisége és minősége eltérő, de nincs észrevehető alkalizáció, a kicserélhető  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ -ionok mennyisége kevesebb, mint a bázisadszorpciós kapacitás 12 %-a.

*Sós-alkáli talajok:* többé-kevésbé kifejezett alkalinitás (a kicserélhető  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ -ionok mennyisége több, mint az "S"-érték 12 %-a) és különböző a sótartalom.

*Kilúgzott alkáli talajok:* a kicserélhető  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ -ionok mennyisége több, mint az "S"-érték 12 %-a, a telítetlenség kevesebb, mint 15 %, a sótartalom több, mint 0,1 %.

*Degradált alkáli talajok:* a telítetlenség 15 %-nál több, a sótartalom 0,1 %-nál kevesebb.

A későbbiekben 'SIGMOND (1934) a fenti osztályokat egy ötödikkel, a *regradált alkáli talajok* csoportjával egészíti ki.

Ugyanakkor a sós-alkáli talajok típusát a bennük talált sók minősége szerint hét altípusra bontja:

1. Szulfátos;
2. Kloridos;
3. Szulfátos és kloridos;
4. Szulfátos és karbonátos;
5. Kloridos és karbonátos;
6. Szulfátos, kloridos és karbonátos;
7. Szódás alkáli talajok.

A Riverside-i "Szikes Laboratórium" munkatársai - GEDROIC és 'SIGMOND munkáit alapul véve - a szikes talajokat sókészletük, pH-értékük és nátrium-telítettségük alapján három osztályba sorolják (RICHARDS, 1954):

- sós talajok;
- sós alkáli talajok;
- alkáli-sós talajok.

Figyelemre méltó az, hogy osztályozásukban a sós és sós-alkáli talajok esetében is a sók milyenségét teljesen figyelmen kívül hagyják és csak a sók összes koncentrációját veszik figyelembe.

A fenti osztályozást KELLEY (1951) bírálja, s felhívja a figyelmet arra, hogy az "alkáli" elnevezés nem egyértelmű. A hatvanas évek végén lényegében ebből kiindulva az Egyesült Államokban alkalmazott szikes osztályozást megváltoztatták. Az alkáli kifejezést fenn tartották a lúgos ( $\text{pH} > 8,5$ ) kémhatású talajoknak, míg a nátriummal többé-kevésbé telített talajok jelölésére a "sodic soil" (nátrium talaj) kifejezést alkalmazták.

A GEDROIC és 'SIGMOND munkáin alapuló szikes osztályok lényegében összefoglalják a szikes talajok különböző típusait, megadják az egyes típusok közötti genetikai összefüggéseket. Az egyes osztályok jellemzésére alkalmazott kémiai mutatók és ezek határértékei kisebb-nagyobb módosítá-

sokkal átmentek a talajtan gyakorlatába, s ma is a szikes talajok osztályozásának egyik sarokkövét képezik (ARANY, 1956; SZABOLCS, 1954, 1961, 1969).

HISSINK, 'SIGMOND és különösen GEDROIC munkássága az előbbieken túlmenően ösztönzően hatott a szikképződés alapösszefüggéseinek, s ezen összefüggések gyakorlati alkalmazásának szélesebb alapokra történő helyezését célul kitűző kutatásokra is (ARANY, 1928, 1929; MADOS, 1935).

Az elméleti kutatások a század harmincas éveitől alapvetően két irányban folytak. Ezek közül az egyik az adszorbens, a szilárd fázis szerkezetének és felületi tulajdonságainak megismerése, a másik a határfelületi reakciók, elsősorban a kationcsere törvényszerűségeinek mennyiségi leírása.

Egy rövid történeti áttekintés keretében nincsen arra mód, hogy mindazokat a vizsgálatokat s eredményeket felsoroljuk, melyek a szikesedéssel kapcsolatos korszerű talajkémiai és fizikokémiai ismeretek megalapozásához vezettek. Kénytelenek vagyunk azokra az eredményekre szorítkozni, melyek egy hosszabb periódus és az ezalatt összegyűlt vizsgálati anyagok alapján tett újabb megismerésekkel új fejlődési szakasz kezdetét jelentik.

Ilyen lépés volt a talaj kolloid frakciójának megismerésében HENDRICKS és FRY (1930), KELLEY és munkatársai (1931), valamint KELLEY és DORE (1930) azon felismerése, hogy a talajok szerves kolloidjai szerkezetüket tekintve nem amorfak, hanem általában kristályosak. Kristályszerkezetük nem a zeolitokéhoz, hanem a bentonitban előforduló kristályos alumíniumszilikátokéhoz hasonló. KELLEY erről a Leningrádban megrendezett Második

Nemzetközi Talajtani Kongresszusra beküldött dolgozatában a következőket írja: "A talaj szervesen báziscserélő anyaga valószínűleg tényleges ásvány, amely közeli rokonságban van az ásványoknak azon osztályával, ami az ásványtanosok előtt mint agyag ismeretes. A legtöbb agyagásvány alumíniumhidroszilikát, s báziscserélő erejük nincsen, de legalább egy, nevezetesen a montmorillonit, amely magnézium alumíniumszilikát meghatározott báziscserélő erővel rendelkezik. Úgy tűnik, a talajkolloidok ezzel szoros rokonságban vannak." (KELLEY & DORE, 1930).

Ez a felfedezés vezetett azoknak a különböző agyagásványoknak az identifikálásához és szerkezetének megállapításához (montmorillonit, hidrocsillám, kaolinit, halloysit), melyek a talaj kationcserélő képességének hordozói (HENDRICKS & JEFFERSON, 1968; ROSS & HENDRICKS, 1941; PAULING, 1930).

Az agyagásványok szerkezetének megismerése együtt járt a vizsgálati eljárások, s diagnosztikai rendszerek kifejlesztésével (BROWN, 1961; HENDRICKS & ALEXANDER, 1939). Ma már a talajban előforduló főbb agyagásványok szerkezete ismert, minőségileg jól meghatározható. Mennyiségi meghatározásuk azonban éppen a talaj anyagának összetett volta miatt még nem kielégítően megoldott. Viszonylag keveset tudunk az agyagásványképződés és -átalakulás talajtani feltételeiről. Meg kell ismernünk azokat a termodinamikai tényezőket, melyek alacsony hőmérsékleten az agyagásványok stabilitását, az amorf és kristályos átalakulást, az alumínium-szilikát hidratálódását, az izomorf helyettesítéseket meghatározzák. Szükséges ez annál is inkább, mivel számos adat utal arra,

hogy a talajképződés feltételei, a különböző talajtípusokban az agyagosodás eltérő útjait és termékeit, a talajtípusokra jellemző agyagásvány átalakulásokat indikálnak. Gyakran a különböző zonális talajtípusokhoz, azokra jellemző agyagásvány-összetételt adnak meg. Mások a hidromorf talajképződésre az alumíniumszilikátok fokozott hidratációját tartják jellemzőnek. KOVDA például a szódás szikesedés jellemző agyagásványának tartja a montmorillonitot.

Azt a feltevést, hogy a talaj kationkicszerelő képessége annak kolloid méretű részecskéihez kötődik, először VAN BEMMELN munkáiban találhatjuk meg (cit. KELLEY, 1948). Véleménye szerint a talaj kationmegkötő képességének hordozói a hidrogének, melyek a közetek mállásánál felszabaduló  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  és  $\text{SiO}_2$ -ből képződnek sóoldatokkal való kölcsönhatás eredményeként. A képződött hidrogél kationjai kicserélhetőek. A kicserélődést azonban nem felületi, hanem klasszikus kémiai reakciónak, s mint ilyet irreverzibilisnek tartotta. A talaj adszorpcióra képes részének milyenségére vonatkozóan az előbbihez sokban hasonló GEDROIC elképzelése (1922), aki a talaj szervesetlen kationkicszerelő képességgel bíró részecskéit két csoportba osztotta:

- finom, aprózott közet fragmentumok,
- együttesen kicsapódott kavasav, alumínium- és vas-hidroxid új, az eredeti közetben nem lévő amorf vegyületei.

Ugyanakkor GEDROIC megállapítja már azt is, hogy a kationcsere fizikai-kémiai erők hatására megy végbe, s erre a kolloidkémia törvényszerűségei érvé-

nyesek. Ezzel kapcsolatban azt írja: "Valójában nem lehetséges a báziscserét tiszta kémiai nézőpontból megmagyarázni. Ez a reakció sokkal inkább úgy tekinthető, mint fizikai-kémiai reakció." A továbbiakban a következőket mondja: "Ez a reakció csak a szilárd fázis felületén mehet végbe". A reakció mechanizmusára, azokra a felületi tulajdonságokra, melyek a talaj kationcserélő képességének hordozói lehetnek, GEDROIC munkáiban nem találunk utalást.

A talajkolloidok elektronegatív tulajdonságairól először WIEGNER munkáiban (1931a,b, 1936) találunk említést. WIEGNER feltételezte, hogy a negatív töltés az  $\text{OH}^-$ - és  $\text{SiO}_3^{2-}$ -ionoknak a hidrogélen való adszorpciója által alakul ki.

Lényegében WIEGNERREL azonos alapon MATTSON (1928) kimutatja azt, hogy a talajkolloidok töltése a közeg pH-értékétől függően változik.

WIEGNER és MATTSON munkái a talajkolloidika fejlődése szempontjából két lényeges eredményt tartalmaznak. Ezek közül az egyik az elektromos kettősréteg elmélet alkalmazása az oldattal egyensúlyt tartó szervesetlen talajkolloidok rendszerére. A másik eredmény a talajkolloidok elektrosztatikai viselkedésének megismerése, a felületi töltés felosztása állandó, pH-tól független és változó, pH-tól függő részekre.

Azoknak a fizikai vizsgálati módszereknek a kifejlesztése, melyek az agyagásványok identifikálásához, szerkezetük megismeréséhez lehetőséget nyújtottak, egyúttal létrehozta a talaj-mineralógia és talajkolloidika szoros kapcsolatát. Bizonyítást nyert, hogy a talaj szervesetlen kolloidjainak túlnyomó része kristályos szerkezetű, negatív felületi töltéssel rendelkező agyagásvá-

nyokból áll. A különböző agyag-  
ásványok szerkezetének vizsgálata bizo-  
nyította, hogy negatív töltésük hor-  
dozója a rács szilíciumának, vagy alumí-  
niumának alacsonyabb vegyértékű  
kationnal történő izomorf helyettesí-  
tésével szabaddá váló negatív töltés,  
valamint a szilícium tetraéder rács  
szabad felületén lévő Si-OH kötés. Az  
izomorf helyettesítéssel kialakuló neg-  
atív töltés az agyagrézecskek rács-  
síkjaiiban helyezkedik el, s értéke füg-  
getlen a közeg pH-értékétől. Az Si-OH  
kötések a kristályok csúcsain és élein  
találhatóak. Vizes közegben a kova-  
savhoz hasonlóan hidrolizálnak. Hidro-  
lízisük foka és ezzel együtt a negatív  
felületi töltés Si-OH kötéstől származó  
része a közeg pH-értékétől függ  
(WIKLANDER, 1964).

Ezen a ponton a talajmineralógia és  
a talajkolloidika vizsgálati anyagában  
kapcsolódott, s a harmincas évektől  
kezdve egészen az utóbbi évtizedekig a  
talajkolloidikai vizsgálatok az agyag-  
ásványok kolloidikai vizsgálatára kor-  
látozódtak. A szikes talajok vonatkozá-  
sában az agyagásvány-vizsgálatok lényeg-  
ében két jelentősebb összefüggés fel-  
ismeréséhez, megerősítéséhez vezettek.  
A részletesebb vizsgálatok megerősítet-  
ték GEDROIC azon megállapítását, hogy  
a nátrium-telítettség növekedésével az  
agyagrézecskek diszperzitás foka nő  
(GEDROIC, 1921). Ugyanakkor a finom  
frakció részletesebb vizsgálata kimu-  
tatta azt, hogy a különböző nátrium-  
agyagásványok diszpergálhatósága eltérő.  
Legnagyobb mértékben a mont-  
morillonit képes diszpergálódni a talaj-  
ban előforduló agyagásványok közül. Az  
1  $\mu$  átmérő alatti frakció részletesebb  
vizsgálata azt mutatta, hogy az átmérő  
csökkenése a montmorillonit részecs-  
kek relatív mennyiségének növekedésé-

vel jár (GORBUNOV, 1969). Kimutatták  
azt is, hogy a diszperzitás fok növeke-  
dése nem érinti a montmorillonit rács  
elemi szerkezeti egységét.

Bár a rendelkezésre álló kísérleti  
adatok azt bizonyítják, hogy a talaj  
kationkicserélő képességének szerves-  
ten hordozói elsősorban az agyag-  
ásványok, éppen egyes szikes talajok  
kationkicserélő képességében megfi-  
gyelt anomáliák irányították a talaj-  
ásványtannal foglalkozó kutatók figyel-  
mét újól a zeolitok felé, amit egyes  
szikesekben zeolit képződmények ki-  
mutatása megerősített (BABCOCK, 1960,  
1963). Nem tisztázott azonban az, hogy  
a kaliforniai alkáli talajokban identifi-  
kált nátrium zeolit geológiai, vagy talaj-  
tani eredetű-e. A geológia a zeolitok  
előfordulását bizonyos vulkánikus ré-  
giók közetasszociációihoz köti. Kétség-  
telen, hogy Kalifornia azon területein,  
ahol a zeolitokat egyes alkáli szikes  
talajokban leírták, a fent említett közet-  
asszociációk előfordulnak és a talaj-  
képző közet is tartalmazhat zeolitot.  
Más szerző (TRAVNIKOVA et al., 1973)  
folyók iszapjának, folyóvíz által szál-  
lított üledékek és az ezeken képződött  
talajok vizsgálata alapján a zeolitokat  
főleg hidromorf eredetűeknek tartja és  
előfordulásukat a talajban vulkáni tufa  
mállásakor képződött, a vízzel szállított  
alluviális talajképző kőzettel hozza kap-  
csolatba. Elvileg összefüggésbe hozható  
a nátrium zeolitok előfordulása a tala-  
jok szikesedésével is. A szikes talajok  
egy részében uralkodó lúgos kémhatás a  
talajképző közet zeolit tartalmát stabili-  
zálhatja, sőt a zeolitok képződése is  
kapcsolódhat a szódás szikesedéssel.  
Amennyiben előfordulásukat a szikesé-  
déssel hozzuk összefüggésbe, képző-  
désük mechanizmusa pontos leírást  
igényel.



Az amorf anyagok szerepéről és jelentőségéről alkotott nézetek is sok változáson mentek át az idők folyamán. Az agyagásványok identifikálása és vizsgálati módszereinek kifejlesztése előtt a talaj adszorpcióra képes részét jóformán kizárólagosan amorf gélek jelenlétéhez kapcsolták (WIEGNER & PALLMANN, 1929). A kristályos agyagásványok felismerése és identifikálása után elsősorban ezeket tekintették olyan szervesetlen anyagoknak a talajban, amelyek kation adszorpcióra képesek. A talajkolloidok felületének és felületi töltéssűrűségének vizsgálata irányította a figyelmet újól a talaj amorf anyagaira. FRIPIAT (1965) az amorf anyagok jelentőségéről a következőket írja: "A talaj  $2\ \mu$  alatti frakciójában az amorf részek mennyisége valószínűleg nem kevesebb, mint 20 %, s szerepe gyakran nagyobb, mint aránya a finom frakcióban." A talajkolloidokat felületi töltéssűrűségük (elektron/ $m\mu^2$ ) szerint két csoportba osztja:

- alacsony töltéssűrűségű kolloidok  $0,1$  elektron/ $m\mu^2$  nagyságrendű töltéssűrűséggel. Ide tartoznak a szilícium-, alumínium-, ferro-, ferrihidroxidok, mint tiszta vegyületek.

- Nagy töltéssűrűségű kolloidok  $1$  elektron/ $m\mu^2$  nagyságrendű töltéssűrűséggel. Ide tartoznak az agyagásványok, a szilícium-, alumínium-, ferro-, és ferrihidroxidok komplex géljei.

A talajok negatív töltéshordozó anyagainak (agyagásványok és szilícium-, alumíniumoxid-hidroxid gél keverékek) közepes töltéssűrűsége az irodalmi adatok szerint  $1,4$  elektron/ $m\mu^2$  körül van.

Az együttesen lecsapolt amorf szilícium-alumínium gélek szerkezetét vizsgálva megállapította, hogy semleges

pH-értéken a szilícium-alumínium gélekben, az  $Al_2O_3$  30 %-os arányáig az alumínium az oxigénre vonatkoztatva négy koordinációs számmal szerepel. A további alumínium arány növekedésével az alumínium elektromosan semleges hat koordinációs formában kötődik. Ezért a  $Al_2O_3 : SiO_2$  arány növekedésével semleges pH-értéken a kation-adszorpciós kapacitás csökken. A közeg pH-értékének növekedésével a gélben a négy koordinációs számú alumínium aránya, s ezzel párhuzamosan a kation-adszorpciós kapacitás értéke is nő (FRIPIAT, 1965).

A talaj szervesetlen kolloidjait felületi tulajdonságaik alapján négy csoportra osztja:

#### *Hidroxilt tartalmazó felületek:*

1. elektromos töltéssel bírók: kaolinitos agyag, amorf alumínium-szilikátok és kevert géljei, a montmorillonit és csillám külső felülete;

2. elektromosan semlegesek: szilikagél, hidratált aluminátok.

#### *Oxigént tartalmazó felületek:*

3. elektromos töltéssel bírók: a montmorillonit és csillám belső felülete;

4. elektromosan semlegesek: dehidratált tiszta szilícium-, alumínium-, stb. oxidok.

A fenti megállapítások főleg tiszta anyagokkal végzett modellkísérletek eredményeinek és a talaj anyaga minőségi vizsgálatának alapján levont következtetések. Ezekből a következtetésekből kétségtelenül megállapítható, hogy a talaj szervesetlen adszorpcióra képes anyagait nem lehet csupán az agyagásványok körére leszűkíteni, hanem ennél jóval összetettebb és változatosabb rendszerrel kell számolnunk. A szervesetlen kolloidok asszociációja a talaj-

ban felbontható a következő össze-  
tevéőkre:

- kristályos finomdiszperz ásványok és agyagásványok,
- zeolitok,
- amorf vas- és alumíniumhidroszilikát gélek.

Ezek közül az ásványok és agyagásványok identifikálása megoldott, összetételük félkvantitatív meghatározása lehetséges. A zeolitok identifikálása a talajban megfelelő előkészítés után lehetséges, mennyiségének meghatározására talajban módszer, s irodalmi adat nem ismert.

Az amorf anyagok mennyiségi és minőségi vizsgálatára kielégítő pontosságú módszerekkel nem rendelkezünk. A különböző oldószeres használat, az ezekkel készített kivonatok vizsgálata ad ugyan bizonyos képet a talaj amorf anyagainak elemi összetételéről, tulajdonságaik, képződésüknek és stabilitásuknak a feltételei azonban kevésbé ismertek.

Közös tulajdonsága a fent felsorolt anyagoknak, hogy a talaj finom frakciójában halmozódnak fel, nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, felületük elektromosan nem semleges, hanem töltéshordozó. Az agyagásványok és zeolitok felülete negatív töltéssel bír, az amorf hidroxidok felületi töltése szintén lehet negatív. Negatív felületi töltésük felosztható állandó pH-tól független és pH-tól függő, változó töltésre. A kettő aránya függ az adszorbens kristályszerkezetétől, illetve amorf anyagok esetében a képződés feltételeitől.

Párhuzamosan azzal a felismeréssel, hogy a kationcsere fiziko-kémiai reakció, mely a talaj szilárd- és folyadékfázisának határfelületén megy végbe, s a szilárd fázis oldaláról a reakció hordozói a negatív töltéssel bíró kolloid

méretű talajrészecskék, a reakció sebességét és mértékét befolyásoló oldat tényezők is megállapítást nyertek.

Azt, hogy a kationok adszorpciós energiája függ a vegyértéküktől, már gyakorlatilag WAY kimutatta (cit. KELLEY, 1948). GEDROIC (1922) ezt a törvényszerűséget megfogalmazta, WIEGNER (1931a,b) pedig az ionokat relatív adszorpciós erejüknek megfelelően sorrendbe foglalta. VANSELOW (1932) bebizonyította, hogy különböző vegyértékű kationokat tartalmazó rendszerekben az egy- és két vegyértékű kicserélhető kationok aránya függ attól, hogy az adszorbens eredetileg egy- vagy két vegyértékű kationokkal volt telítve. GEDROIC (1922), KELLEY (1948), GAPON (1933a,b,c,d), később pedig WIKLANDER (1964) mutattak rá arra, hogy az eltérő vegyértékű kationok kicserélődésének mértéke függ az oldat összes koncentrációjától, valamint a talaj és oldat arányától. Ha az oldat egy vegyértékű kationja cserél ki két vegyértékű adszorbeált kationt, úgy a kicserélődés mértéke nő az oldat koncentrációjának, s az oldat:talaj arányának növekedésével. Ez a hatás a szakirodalomban hígítás hatás, vegyérték hatás elnevezéssel vált ismeretessé (WIKLANDER, 1964).

A kationcsere mechanizmusának, egyensúlyi feltételeinek megismerésével egyidejűleg, s azt követően számos közélet történt és történik arra, hogy ezeket a törvényszerűségeket mennyiségileg értelmezzük és egyenletek formájában megfogalmazzuk. Az ioncsere egyenleteket három csoportra osztjuk:

1. Adszorpciós egyenletek: Lényegükben empirikus összefüggések, melyek azon a feltételezésen alapulnak, hogy az oldat, a szilárd fázis határ-

felületén végbemenő adszorpció az adszorpciós izoterma görbéjének megfelelő egyenlettel széles tartományban leírható. Ide sorolhatóak, pl. a WIEGNER & JENNY (cit. KELLEY, 1948), valamint a VAGELER (1932) által javasolt összefüggések.

2. Termodinamikai alapon levezetett összefüggések: Elvi alapjaiban és megjelenési formájukban is a kémiából jól ismert tömeghatás törvényen alapulnak, formailag azzal azonosak a tömeghatás törvényt a kationcserére permutiton ROTHMUND és KORNFELD alkalmazta először, feltételezve azt, hogy az ionok aktivitása az oldatban és felületen azok koncentrációjával azonos. Ugyanezen a feltételezésen alapul a később közölt Kerr egyenlet (cit. VAN DER MOLEN, 1957). Ezek az összefüggések viszonylag jó megközelítéssel leírják az ionok megoszlását az oldat és felület közötti egyensúlyi rendszerekben, ha a kicserélődési reakcióban résztvevő kationok azonos vegyértékűek. Eltérő vegyértékű kationok cseréje esetén a Kerr egyenletet alkalmazva az egyensúlyi állandó változik az oldat koncentrációjának függvényében.

VANSELOW (1932) visszatér a tömeghatás törvény aktivitás értékeihez. Egyenletének levezetésénél abból indul ki, hogy a kicserélhető kationokat tartalmazó szilárd fázis ideális szilárd oldatok elegyeként viselkedik, s a kicserélhető kationok aktivitásai mólófrakcióikkal arányosak.

Termodinamikai megfontolásokon alapul Thomas egyenlete (cit. BABCOCK, 1963), mely a kicserélhető kationok aktivitását egyenértékű törteikkel veszi arányosnak. Thomas egyenletét alkalmazza LAUDELOUT és VAN BLADEL (1966) és normál állapotnak a széles oldat:talaj arány mellett, nagy

hígítású oldat-monoionos adszorbens egyensúlyi rendszerét jellemző állapot egyenleteket választja.

A kicserélődési egyensúlyok vizsgálata során számos olyan anyag gyűlt össze, mely azt mutatja, hogy a kicserélődés mértéke függ az adszorbens milyenségétől és szerkezetétől. Ezekből a kísérleti adatokból kiindulva és a statisztikai termodinamika módszereit alkalmazva dolgozott ki összefüggést az ioncsere egyensúlyokra KRISNA-MOORTHY és OVERSTREET (1956).

A termodinamikai megfontolásokból levezetett egyenletek közül GAPON (1933a,b,c,d) egyenlete az, amely formailag nem azonos a tömeghatás törvényen alapuló egyenletekkel. GAPON elméletének kifejlesztésénél a szabad oldat, s az adszorbens felületéhez tapadó oldat közötti cserét vette alapul. Feltételezte azt, hogy a csere által megkötött oldat térfogata arányos azzal a felülettel, melyen az adszorbens oldatot köt meg, s a kation adszorpciós kapacitás helyettesíthető az adszorbens felületével.

Elméleti megfontolásait ismerve, nem meglepő, hogy tisztán termodinamikai úton formailag analóg egyenletet kapott a BOLT által a kettős réteg elektrosztatikai modelljéből levezetett összefüggéssel (BOLT & PAGE, 1965).

3. A Donnan egyensúlyon és elektrosztatikai modelleken alapuló elméletek:

Az előzőekben már szó volt arról, hogy a talaj kolloid részecskéi felületének elektronegatív tulajdonságát először WIEGNER mutatta ki, majd később ő alkalmazta a felületi töltés és a kicserélhető kationok eloszlására Stern diffúz kettős réteg modelljét. Lényegileg a diffúz elektromos kettős réteg és a töltések eloszlásának

Donnan-féle modelljét alkalmazták elméleti munkáikban ERIKSSON (1952) és WIKLANDER (1964). ERIKSSON kimutatta, hogy a Vanselow és a Krisnamoorthy-Overstreet egyenletek formailag azonosak a Donnan-féle eloszlásból levezethető összefüggéssel. WIKLANDERnek (1948, 1964) az elektromos kettős réteg termodinamikai állapot egyenleteinek alkalmazásával az ionegyensúlyra levezetett összefüggése formailag szintén a tömeghatás törvény egyenletével azonos.

BOLT a diffúz kettős réteg elektrosztatikai modelljéből indul ki (BOLT & PAGE, 1965). Feltételezi, hogy az adszorbens felületén az elektrosztatikai töltéssűrűség folyamatos és homogén. A felület negatív töltéseit a kettős réteg ellenkező töltésű ionjai semlegesítik, melyek pontszerűek. A modell fenti feltételei mellett a kettős réteg potenciálja a Poisson, ionális koncentrációja pedig a Boltzmann-féle egyenletekkel írható le. A kombinált Poisson-Boltzmann-féle egyenlet megoldásával megadja a felületnek azt a hányadát, melynek elektrosztatikai töltését egy adott elektrolit semlegesíti. A felületi töltéssűrűséget a kicserélhető kationok me/100 g dimenzióban megadott értékeivel helyettesítve, s az elektrosztatikai konstansokat összevonva formailag a Gapon egyenlettel analóg összefüggést kapunk. Az elektrosztatikai modell előnye, hogy fizikailag jól meghatározható paramétereket tartalmaz. Ez lehetővé teszi az előzetes numerikus számításokat. Modell jellegénél fogva az ioncsere dinamikájával kapcsolatos egyes jelenségek, pl. az anionok negatív adszorpciója a különböző vegyértékű kicserélhető kationok inhomogén eloszlása jól értelmezhetőek. Hátránya viszont az, hogy alkalmazhatósága kor-

látozott, s csak a modell feltételeinek megfelelő rendszerekben, elsősorban híg szuszpenziókban alkalmazható minden korlátozás nélkül (BABCOCK, 1963).

A termodinamikai megfontolások alapján levezetett összefüggések ilyen jellegű feltételezéseket nem tartalmaznak. Alkalmazhatóságuk szélesebb körű. Jellegükénél fogva azonban a reakció mechanizmusának megismerésére kevésbé alkalmasak.

Számos adat és megfontolás mutat arra, hogy a különböző termodinamikai úton levezetett összefüggések is csupán meghatározott körülmények között érvényesek. A termodinamikai megközelítésnél nehézséget jelent elsősorban az, hogy a kicserélhető ionok aktivitását mérni, vagy pontosan számolni nem tudjuk. Feltehető, hogy nem ideális rendszerekben az adszorbens felületén megkötött kationok aktivitása igen nagymértékben függ a felület milyenségétől, az adszorbens kolloidkémiai állapotától, továbbá függ a kicserélhető kationok milyenségétől, s ezek arányától, valamint az oldat összes koncentrációjától, s az oldat ionszerkezetétől. Lényegében e tényezők hatásával magyarázható, hogy a termodinamikai megfontolások alapján levezetett összefüggések kicserélődési állandója csak bizonyos határok között állandó. Nagyobb koncentráció-tartományokon belül, töményebb szuszpenziókban, tehát az "ideális rendszerektől" eltérő esetekben értéke változik, tükrözve az adszorbens szelektivitás változását a kicserélő ionokra vonatkoztatva. A termodinamikai egyensúlyú állandó számítására ezért a "szelektivitási koeficiens" kicserélhető kation-koncentráció függvény integrált értékét használjuk, sokszor igen különböző határ-

feltételek mellett (cit. BABCOCK, 1963; DARAB & RÉDLY, 1969; DARAB, 1965; LAUDELOUT & VAN BLADEL, 1966). Amennyiben a rendszer duzzadó-képes, mint például a duzzadó réteg-szilikát ásványokat tartalmazó és nátriumionokkal többé-kevésbé telített talajok esetében, a kicserélődést az adszorbens duzzadása is befolyásolja. A különböző termodinamikai megfontolások ezt a tényezőt a "duzzadási nyomás" figyelembe vételével kísérik meg korrigálni. Kevésbé veszik figyelembe az adszorbens felületének, a töltéssűrűség, a töltés eloszlásnak a változását a nátrium-telítettséggel.

A kicserélődési reakció és meghatározott feltételek mellett a kicserélődési reakció egyensúlyi állapotának pontos jellemzése csak akkor lehetséges, ha a jellemezni kívánt rendszeről pontos és igen részletes adatok állnak rendelkezésünkre. Miután a mutatók egy része a talajképződés feltételeitől függően is változik, s a talaj szilárd- és folyadékfázisa közötti egyensúly a természetben momentán kvázi-egyensúly állapotnak fogható fel, a kationcsere mennyiségi leírása pl. a szikesedés, vagy sziktelenedés esetén csupán közelítő, s számos egyszerűsítő feltétellel terhelt. Ilyen egyszerűsítés pl. az, hogy az öntözővíz minőségi normatívák megállapításánál, anyagtranszport számításánál, stb. a kicserélődés szelektivitási koefficiens helyett állandó értékkel bíró "egyensúlyi konstanssal" számolnak (RICHARDS, 1954). Nem veszi figyelembe az adszorbens fajlagos felületének, töltésének, töltéssűrűségének változását. Problémaként jelentkezik az is, hogy a kicserélődés leírására használt összefüggések rendszerint híg oldatokra és széles

oldat-adszorbens arány mellett nyertek kidolgozást.

Az egyszerűsítések ellenére az ismert összefüggések jelenlegi formáikban is sok segítséget adtak a szikesedés és sziktelenedés anyagforgalmának leírásához, az öntözővíz minőségi normatívák megállapításához, a kémiai szikjavításhoz a szükséges javítóanyag mennyiségének számításához.

A talaj anyagforgalmának leírása megköveteli azt, hogy az anyagtranszportban résztvevő vegyületek megkötődésének, kicsapódásának, vertikális eloszlásának kialakulásához vezető folyamatokat ismerjék, egymással kölcsönhatásban szemléljék, az anyagforgalom irányát és sebességét meghatározó tényezőket felismerjék, s ezek tükrében a talajok anyagforgalmának számszerű leírását adják.

A víz, a sóoldatok, ionok vertikális mozgásának leírására főleg az ötvenes évektől számos kísérlet ismertetése és ezek értékelésére kidolgozott elmélet látott napvilágot. Ezek a leírások és értékelések többnyire modellkísérlet adataiból indultak ki. A modellek alapja a talajoszlop, melyre a kromatográfiás egyenlet különböző megoldásait alkalmazták. Túlnyomó többségükönél a talajoszlopot megfelelő méretűnek tételezik fel ahhoz, hogy a falhatás elhanyagolható legyen.

Az összefüggések két alapesetre vonatkoznak:

1. A telítési görbe számítása abban az esetben, mikor a telítő iont tartalmazó oldatot folyamatosan és állandó koncentrációval adagolják. A szilárd- és folyadékfázis a kiinduláskor nem feltétlenül monoionos.

2. Az ion-eloszlás változásának és a változás sebességének számítása az



oszlop egy rétegében. Egyes esetekben feltételezték, hogy a réteg a vizsgált ion adagolásával és megkötődésével képződött. Más esetekben feltételezték az oszlop tetején egy réteget, melyben a vizsgált ion homogén eloszlású.

A kromatográfiás elméletek feloszthatóak azon feltételek figyelembevételével, melyek a vizsgált anyag adszorpciós izotermájának lefutására, az adszorpció reverzibilitására és az adszorpció befolyásoló egyéb tényezők jellegére vonatkoznak (REINIGER & BOLT, 1972).

Ezek alapján a következő esetek lehetségesek:

a) Az adszorbeálódó anyag a szóban forgó adszorbensen lineáris izotermával kötődik.

b) A vizsgált anyag adszorpciós izotermája nem lineáris.

c) A kicserélődés termodinamikailag reverzibilis, a diffúzió és más diszperziós hatások elhanyagolhatóak.

d) A kicserélődés termodinamikailag nem reverzibilis, a diffúzió és más diszperziós hatások nem elhanyagolhatóak.

A fenti feltételek közül talajban rendszerint az a) és d), valamint a b) és d) feltételek kombinációja fordul elő. Az a) és d) feltételek együttes fennállása mellett a kromatográfiás elméletek többsége alkalmazható. Amennyiben a b) és d) feltételek fordulnak elő, a kromatográfiás elméletek alkalmazása jóval bonyolultabb és többnyire csak egyszerűsítésekkel, gyakran csak numerikus megoldások útján lehetséges.

A kromatográfiás elméletek alapvetően két csoportra oszthatók:

1. *Sebesség elmélet:* az ezen az elven alapuló elméletekben a kinetikus folyamatok központi helyet foglalnak el. Ilyen a sebességet meghatározó, kineti-

kus reakciók lehetnek, például a kicserélődés sebessége, a folyadékáramlás feltételei és sebessége, diffúziós folyamatok. Az e csoportba tartozó elméletek jellemzője, hogy alkalmazhatók olyan rendszerekre, melyek ionkicserélődés szempontjából egyensúlyi rendszerek, mint a DE VAULT (1943) és a LAPIDUS-AMUDSON (1952) elméletek, de alkalmazhatók nem egyensúlyi rendszerekre, mint pl. a HIESTER és VERMEULEN elméletek (1954).

Figyelemre méltó az, hogy ez az elmélet alkalmazható nem lineáris adszorpciós izotermával rendelkező anyagok mozgásának leírására kromatográfiás oszlopokban. De Vault kromatográfiás elméletét talajoszlop-modellekre RIBBLE és DAVIS (1955) alkalmazták először. Az elméletileg számolt és mért vertikális ioneloszlás között jó megegyezést kaptak, ha a  $\text{Ca}^{2+}$  helyettesíthetőségét vizsgálták  $\text{Mg}^{2+}$ - és  $\text{Na}^{+}$ -ionokkal. Kevésbé kielégítő volt az egyezés, ha azt a  $\text{Na}^{+}$  -  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ionokkal való helyettesíthetőségre alkalmazták. Az utóbbi oka valószínűleg az, hogy az ioncsere pillanatszerű reakciójának feltétele nem teljesül talajoszlopokban.

Később THOMAS (1949) az ioncserét kinetikája szerint reverzibilis másodrendű reakciónak találta és egyenletet fejlesztett ki a kicserélő oszlop telítésének leírására abban az esetben, ha kiinduláskor a kicserélő oszlop a telítő ionokat nem tartalmazza és a telítő oldat monoionos. Thomas egyenletét HIESTER & VERMEULEN (1952) és VERMEULEN & HIESTER (1954) alkalmazták anyagmozgási folyamatokban az ioncsere leírására akkor, ha a kicserélődésben résztvevő két ion meghatározott arányban már kezdetben

jelen volt mind az adszorbensen, mind az oldatban.

Hiester, Vermeulen és Opler elméletét talajoszlopokra azonos és eltérő vegyértékű ionpárok esetében BOWER, GARDNER ÉS GOERTZEN (1957) alkalmazták eredményesen.

Hátránya mindezen típusba tartozó elméleti megközelítéseknek, hogy alkalmazásukhoz megfelelő fizikai modell felállítása, s a későbbi értékeléshez a modell paramétereinek előzetes ismerete szükséges. Mindezeket figyelembe véve ezek az eljárások inkább modellkísérletek beállításához és értékeléséhez tűnnek alkalmazhatóaknak.

**2. Tányér elmélet:** ebben az esetben a talajoszlopot elméletileg nagyszámú szegmente "tányérra" osztják fel. Minden egyes tányéron az ionok koncentrációja a szilárd- és folyadékfázisban egyenletes és a két fázis egymással egyensúlyban van. Meghatározó folyamat lehet akár a kicserélődés, akár a diffúzió, sőt más folyamat is. Az elmélet előnye, hogy előzetes fizikai modell bevezetését nem igényli, s a tányér vastagság (tányérszám) meghatározása egyszerű kísérlet segítségével elvégezhető. Előnye továbbá, hogy megoldása viszonylag egyszerűbb matematikai apparátust igényel. A levezetésnél az összegezés módszerét használják, ezért a legtöbb tányérelméleten alapuló összefüggés csak lineáris adszorpciós izotermára érvényes.

GLUECKAUF, BURKES ÉS KITT alkalmazták a tányérelmélet differenciál egyenletét arra az esetre, mikor a kicserélendő ion adszorpciós izotermája konkáv. A differenciál egyenlet közelítő megoldását GUECKAUF adja meg erre az esetre (cit. REINIGER & BOLT, 1972).

Természetesen a tányérmagasság előzetes számítása szintén lehetetlen fi-

zikai modell bevezetése nélkül. Még inkább nehéz előre megmondani, hogy a kísérletileg meghatározott tányérmagasság a kísérleti körülmények változásával hogyan változik. Ezek a tényezők vezettek néhány szerzőt ahhoz, hogy a sebesség elmélet és tányér elmélet között megkísérljenek kapcsolatot teremteni.

A tányér magasságának négy meghatározó tényezőjét vették figyelembe:

- longitudinális diffúzió az oszlopban,
- véges szemcseméret,
- diffúzió a talajszemcsékét körülvevő vízfilmben,
- diffúzió a részecske belsejében.

Feltételezték, hogy a négy alapvető faktor hatása a tányérmagasságra többé-kevésbé additív.

Az egyes tényezők szerepe függ az ioncserélő oszlopban uralkodó feltételektől is. Így pl. a tapadó rétegben és a részecske belsejében való diffúzió, talajban többnyire elhanyagolható, s csak nagy nedvességtartalomnál és nagy áramlási sebességnél játszanak szerepet.

A Glueckauf-féle megoldást VAN DER MOLEN (1957) alkalmazta talajokra, vizsgálva a tengervíz által elöntött és elszikesedett polderek sziktelenedésének és megjavításának feltételeit.

A különböző kromatográfiás elméletek alkalmazhatóságának ellenőrzésére homok-ioncserélő gyanta, homok-agyag adszorbensekkel Ca-os telítés után Sr-90, Sr-85 és Ca-45 izotópokkal FRISSEL ÉS POELSTRA (1967) végeztek vizsgálatokat.

Azonos kísérleti feltételek mellett a homok-gyanta és homok-agyag adszorbens viselkedése analóg volt. A kísérlet feltételei mellett, mivel ioncsere szempontjából a rendszerek nem voltak egyensúlyban, a Vermeulen-Hiester el-

mélet nem volt alkalmazható. A számítások során a Lapidus-Amudson és Glueckauf elmélet egyaránt kielégítő pontosságúnak adódott. A fix tányérszámmal dolgozó modellekkel számított és a mért értékek között az eltérés jelentős volt.

A szikesedés és sziktelenedés esetében a nátrium- és kalciumionok adszorpciós izotermája a kalcium-nátrium, ill. nátrium-kalciumionok kicserélődésekor nem lineáris, ezért ebben az esetben a folyamatos modellek kedve-zőbbek. A szikes talajokban a víz mozgása rendszerint lassú, a szilárd- és folyadékfázis közötti egyensúly feltételezhető. Megfelelő, ismert paraméterekkel bíró modellekre a Lapidus-Amudson elmélet, - amely nem lineáris adszorpciós izotermával rendelkező ioncseré esetén egyensúlyi rendszerekre érvényes - alkalmazható. Alkalmazásakor a diffúzió és a véges szemcseméretből eredő diszperziós hatás figyelembe vehető.

Megfelelő fizikai modell, s az ehhez tartozó paraméterek ismeretének hiányában nátrium-kalcium ioncserénél is célravezetőbb a tányérelmélet alkalmazása. A tányérelméletnek általános megoldása nem-lineáris adszorpciós izoterma esetén nincsen. Kilúgzás, kémiai talajjavítás esetén Glueckauf megoldása alkalmazható. Telítés, szikesedés esetén a differenciál egyenlet számítógépes numerikus megoldása lehetséges.

A kívánt pontosság meghatározásánál figyelembe kell vennünk azt, hogy bármelyik eljárást is alkalmazzuk

- a kicserélődés szelektivitási együtthatóját konstansnak tételezzük fel,

- a rosszul oldódó sók oldhatóságának változását a talajoldat koncentrációjának és összetételének függvényében nem vesszük figyelembe,

- figyelmen kívül hagyjuk azt, hogy a talajon átszivárgó nedvesség áramlásának sebessége függ a talaj fizikai tulajdonságaitól egy adott szelvényen belül és változik azon talajrétegek tulajdonságaitól és állapotától függően, melyeken a nedvesség áthalad,

- a kromatográfiás elméletek alkalmazásakor csak egyirányú vízmozgást tételeztünk fel. A természetben a talajprofilok anyageloszlási görbéi többnyire változó irányú vízmozgások eredőjeként alakulnak ki. Az ilyen jellegű anyageloszlási görbét létrehozó folyamatok leírását csupán a részfolyamatok összegezésén keresztül tudjuk megközelíteni,

- az anyageloszlási görbék alakulását a víz és ionok függőleges irányú mozgásán kívül azok oldalirányú mozgása és az ezt befolyásoló tényezők is formálják.

Nyilván ezek a limitáló tényezők is szerepet játszottak abban, hogy a különböző eljárások és változások, mint lecsapolás, kilúgzás, öntözés, talajvízszint-emelkedés hatásának jellemzésére és hatásuk előrejelzésére az anyageloszlási görbék számítását rendkívül ritkán és csak kísérleti jelleggel alkalmazták. A gyakorlatban többnyire megelégednek azzal, hogy egy adott talajréteg átlagos sókészletének, esetleg valamely ionra vonatkoztatott készletének változását adják meg (SZABOLCS & DARAB, 1955, 1958, 1966). Az ilyen jellegű számítások minden esetben a talajok sómérlegének, ionmérlegének mérésén, vagy számításán alapulnak (SZABOLCS, DARAB & VÁRALLYAY, 1968, 1969).

A sómérleg, ionmérleg összeállítható egy talajszelvényre, egy néhány négyzetméteres, vagy hektáros kísérleti táblára, megfelelő méretű - néhány száz

hektáros - üzemi táblára, nagyobb területegységre, pl. egy kisebb vízgyűjtőre, éppen úgy, mint egy nagyobb tájegységre vagy egy folyó völgyére s annak vízgyűjtőjére is (DARAB & FERENCZ, 1969). A sómérleg, ionmérleg tényezői elméletileg minden esetben azonosak. Az egyes tényezők súlya és az a pontosság, mellyel hatásukat meg tudjuk határozni, vagy nagyobb terület-egységek esetén becsülni eltérő, függ a jellemezni kívánt terület természeti adottságaitól (vízháztartás, éghajlat, domborzat, talaj, stb.) és kiterjedésétől. Minél nagyobb a terület, melyet jellemezni kívánunk, minél összetettebbek természeti és termelési adottságai, annál inkább átlagértékek lesznek a számított sómérleg és ionmérleg, valamint annak tényezőit jellemző számadatok. Ezekből az átlagértékektől eltérések lehetnek és vannak a megközelítés pontosságától, a jellemezni kívánt objektum és folyamat jellegétől függően. Ismernünk kell ezért azt, hogy a megadott átlagértékek szórása mekkora, s a jellemezni kívánt terület egyes pontjain milyen feltételek között és milyen pontossággal érvényes az átlagértékekkel leírt összefüggés.

Egyik legegyszerűbb esete a sómérleg alkalmazásának, amikor teljesen alagsövezett szikes területeken, a talajban homogén sóeloszlást feltételezve, az öntözővíz és drénvíz összes sókoncentrációjának ismeretében a kilúgzás mértékét számítjuk, illetve meghatározzuk a nemtoxikus talajoldat-koncentráció eléréséhez szükséges kilúgzás mértékét, s öntözővíz mennyiségét (RICHARDS, 1954).

Sokkal bonyolultabb, ha a kilúgzás után a talajok sómérlegét stabilizáló, s a beállított talajoldat koncentráció fenn-

tartásához szükséges öntözővíz felesleget kívánjuk megadni.

A feladat összetettsége nő, ha nem egy metastabil állapot fenntartásáról van szó, mint lényegében az előbbi esetben, ahol az időszakos sófelhalmozódásokat, időszakos kilúgzásokkal kompenzáljuk, hanem valamely szikes terület talajainak gyökeres megjavítása a cél (KOVDA et al., 1969). Ilyenkor a sómérleg és a sómérleget befolyásoló tényezők vizsgálatával meg kell állapítani a talajok szikesedésének forrását és okait. Megfelelő intézkedésekkel meg kell szüntetni a sóforrás és talaj közötti kapcsolatot, mely a sók felhalmozódásához vezet.

A meliorációs intézkedések végrehajtása után a talajok sóforgalmának nyomon követése, sómérlegének ellenőrzése az intézkedések hatékonyságának leméréséhez is fontos eszköz (SZABOLCS, 1961, SZABOLCS, DARAB & VÁRALLYAY, 1968, 1969). Még összetettebb a feladat akkor, ha valamilyen eljárásnak a talajok szikesedésére gyakorolt hatását kívánjuk előrejelezni és meghatározni. Ilyen esetben ismernünk kell a talaj eredeti sómérlegét, a természetes sómérleget befolyásoló tényezőket, ezek értékét. Fel kell mérni azt, hogy a tervezett intézkedések milyen irányban hatnak a talajok természetes sómérlegére, az ezt kialakító tényezőket hogyan, s milyen mértékben befolyásolják. Fel kell mérni azt is, hogy a tervezett intézkedések bevezetésével milyen olyan új tényezők léphetnek be, melyek a talaj anyagforgalmára pozitív, vagy negatív irányban hatni fognak. Meg kell becsülni, hogy ezen tényezők hatása külön-külön és együttesen hogyan je-lentkezik a jellemezni kívánt terület talajainak anyagforgalmában és

anyag-mérlegében. Abban az esetben, ha egy terület és nem egy talajszelvény anyag-forgalmát és anyagmérlegét kívánjuk leírni, tudni kell azt is, hogy a talajban előforduló anyagok (víz, oldható sók, kicserélhető kationok, szekunder és primer ásványok) térbeli eloszlása in-homogén mind vertikálisan, mind hori-zontálisan. Különösen lényeges ez a szikes talajokkal borított területeken, ahol a szikesek különböző típusai, a szikes és nem szikes talajok együttesen fordulnak elő. A terület jellemzése ilyen esetekben csak akkor lehetséges, ha a mintavételezés a komplex talaj-takaró megfelelő pontosságú leírását lehetővé teszi. Ezért az utóbbi néhány év talajtani szakirodalmában a minta-vételezés módszerei, a begyűjtött minták vizsgálata, vizsgálati adatainak értékelésére szolgáló eljárások ismertetése mind nagyobb teret foglal el. Többen - különösen az ilyen jellegű vizsgálatok megindulásakor - a mintavétel sűrűségének megállapításához és a mintavételi helyek kijelöléséhez kizárólag a statisztikai matematika összefüggéseit vették alapul. A tapasztalatok és vizsgálati adatok összegyűjtése azt mutatja, hogy egyes talajtulajdonságok térbeli eloszlása ritkán követi az ilyen jellegű, a statisztikai számítások alapjául szolgáló normál eloszlást. Ma már egyre inkább kezd bebizonyosodni az, hogy helyes és kielégítő pontosságú mintavételezési, elemzési és értékelési rendszerek kidolgozása megköveteli az alapos talajtani tudást, valamint azon tényezők részletes felmérését, melyek a jellemezni kívánt talajtulajdonság térbeli eloszlását kialakítják, s annak változására hatnak.

A talajtan aktuális feladatai közé tartozik, hogy a rendelkezésre álló

ismeretanyagot rendszerezze, összefoglalja, megállapítsa az egyes talaj-típusok, vagy talajképződési folyamatok meghatározó tényezőit, kidolgozza az ezeket jellemző kémiai talajtulajdonságok határértékeit a talajtani ismeretek és a mezőgazdasági termelés adott színvonalának megfelelően.

A szikesedés nézőpontjából ilyen tényezők:

- a talaj alkotórészei a szikes talajokban, a sók elsődleges és közvetlen forrásai,
- a talajok sóforgalma, sómértéke, a felhalmozódás és kilúgzás jellemzői.
- a nátriumionok adszorpciója és deszorpciója, a szilárd- és folyadékfázis közötti kölcsönhatás statikai és dinamikai feltételei;
- az öntözés és szikesedés kölcsönhatása hidromorf feltételek között;
- az öntözővizek minőségi mutatói;
- szikes területek jellemzése száraz és öntözött viszonyok között;
- az öntözött területek talajtani vizsgálata és ellenőrzése.

#### Irodalom

- ARANY S., 1928. Kiegészítő adatok szikeseink közelebről való megismeréséhez. Kísérletügyi Közlemények. **31.** (1-2) 127-144.
- ARANY S., 1929. Néhány adat talajaink meszezésére és szikeseink magnéziumtartalmára. Mezőgazdasági Kutatások. **2.** 1-12.
- ARANY S., 1956. A szikes talaj és javítása. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BABCOCK, K. L., 1960. Evidence for sodium fixation in salt affected soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **24.** 85-86.



- BABCOCK, K. L., 1963. Theory of chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. *Hilgardia*. **34**. 417-542.
- BOLT, G. H. & PAGE, A. L., 1965. Ion-exchange equations based on double-layer theory. *Soil Sci.* **99**. 357-361.
- BOWER, C. A., GARDNER, W. R. & GOERTZEN, J. O., 1957. Dynamics of cation exchange in soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **21**. 20-24.
- BROWN, G., 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The Mineralogical Society. London.
- DARAB, K., 1965. The chemical and physico-chemical effects of sodium carbonate in soils. *Agrokémia és Talajtan.* **14**. Suppl. 175-182.
- DARAB K. & FERENCZ K., 1969. Öntözött területek talajtérképezése. *Genetikus Térképek. Ser. 1. No. 10.* OMMI. Budapest.
- DARAB K. & RÉDLY L-NÉ, 1969. Kalcium- nátrium ion kicserélődési adszorpciójának vizsgálata, különös tekintettel a szikes talajok tulajdonságaira. *Agrokémia és Talajtan.* **16**. 575-594.
- DIMO, V. A., 1907. Halbwüstenbildung im Süden des Kreises Tsaritzin. Saratov.
- ERIKSSON, E., 1952. Cation exchange equilibria on clay minerals. *Soil Sci.* **74**. 103-113.
- FERSMAN, A. E., 1934. *Geochimija.* Leningrad.
- FRIPIAT, J. J., 1965. Surface chemistry and soil science. In: *Experimental Pedology.* (Eds.: HALLSWORTH, E. C. & CRAWFORD, D. V.) 3-13. Butterworths. London.
- FRISSEL, M. J. & POELSTRA, P., 1967. Chromatographic transport through soils. II. Column experiments with Sr and Ca isotopes. *Plant & Soils.* **27**. 20-32.
- GAPON, E. N., 1933a. Teorii obmennoj adszorbcii v pocsvah. I. *Zsurn. Obscs. Himii.* **III**. 144-152.
- GAPON, E. N., 1933b. K teorii obmennoj adszorbcii v pocsvah. II. *Zsurn. Obscs. Himii.* **III**. 153-159.
- GAPON, E. N., 1933c. K teorii obmennoj adszorbcii v pocsvah. III. *Zsurn. Obscs. Himii.* **III**. 159-163.
- GAPON, E. N., 1933d. K teorii obmennoj adszorbcii v pocsvah. IV. *Zsurn. Obscs. Himii.* **III**. 660-669.
- GEDROIC, K. K., 1912. Kolloidálnaja himija v voproszah pocsvovedenija. I. *Zsurn. Opüt. Agron.* **13**. 363-412.
- GEDROIC, K. K., 1914. Kolloidálnaja himija v voproszah pocsvovedenija. II. *Zsurn. Opüt. Agron.* **15**. 181-205.
- GEDROIC, K. K., 1921. Ultramechanicseszkij szosztav pocsvi i zaviszimosztki ego ot roda kation. *Zsurn. Opüt. Agron.* **22**. 29-51.
- GEDROIC, K. K., 1922. Ucsenije o poglityityelnoszty szposzobnoszty pocsv. Moszkva-Leningrad.
- GLINKA, K., 1914. Die Typen der Bodenbildung, ihre Klasifikation und geographische Verbreitung. Borntraeger. Berlin.
- GORBUNOV, N. I., 1969. Rezervi, Na, K, P v szoloncah v szvjazi sz ih mineralogicseszkim szosztavom i diszpersznosztyu. *Pocsvovedenie.* (5) 67-80.
- HARRIS, F. S., 1920. Soil alkali, its origin, nature and treatment. John Wiley & Sons. New York.

- HENDRICKS, S. B. & ALEXANDER, L. T., 1939. Minerals present in soil colloids. I. Descriptions and methods for identification. *Soil Sci.* **48**. 257-271.
- HENDRICKS, S. B. & FRY, W. H., 1930. The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Sci.* **29**. 457-479.
- HENDRICKS, S. B. & JEFFERSON, M. N., 1968. Crystal structure of vermiculite and mixed vermiculite chlorites. *Am. Mineral.* **23**. 851-862.
- HIESTER, N. H. & VERMEULEN, T., 1952. Saturation performance of ion exchange and adsorption columns. *Chem Eng. Prog.* **43**. 197-208.
- HILGARD, E. W., 1896. Origin, value and reclamation of alkali lands. U. S. Dept. Agric. Yearbook, 1895. 103-122.
- HILGARD, E. W., 1910. Soils, their formation, properties, composition and relations to climate and plant growth in humid and arid regions. MacMillan.
- HISSINK, D. J., 1916. Die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf die Durchlässigkeit des Bodens. *Int. Mitl. Bodenk.* **6**. 142-151.
- HISSINK, D. J., 1922. Methoden zur Bestimmung der austauschfähigen oder absorbtiv gebundenen Basen im Boden. *Int. Mitl. Bodenkunde.* **12**. 81-172.
- HISSINK, D. J., 1924. Base exchange in soils. *Trans. Faraday Soc.* **20**. 551-556.
- IRINYI J., 1839. A Konyári tó. Athenaeum. Pest.
- KELLEY, W. P., 1928. A general discussion of the chemical and physical properties of alkali soils. *Proc. and Papers, First Int. Congr. Soil Sci.* **5**. 483-489. Washington, D. C.
- KELLEY, W. P., 1948. Cation exchange in soils. Reinhold. New York.
- KELLEY, W. P., 1951. Alkali soils. Reinhold. New York.
- KELLEY, W. P. & DORE, W. H., 1930. The nature of the base-exchange material of soils and the bentonitic clays as revealed by chemical investigation and X-ray analysis. *Proc. and Papers, 2nd Int. Congr. Soil Sci.* **2**. 34-36. Leningrad-Moscow.
- KELLEY, W. P., DORE, W. H. & BROWN, S. M., 1931. The nature of the base-exchange material of bentonite, soils and zeolites, as revealed by chemical investigation and X-ray analysis. *Soil Sci.* **31**. 25-55.
- KOVDA, V. A., 1937. Szoloncsaki i szolonci. *Izd. Ak. Nauk. SzSzsZR.* Moszkva.
- KOVDA, V. A., 1946. O proiszhoszhdenie rezhim zasolennüh pocsv. *Izd. AN SzSzsZR.* Moszkva.
- KOVDA, V. A., VAN DEN BERG, C. & HAGAN, R. M., (Eds.), 1969. International Source-Book on Irrigation and Drainage of Arid Lands in Relation to Salinity and Alkalinity. FAO/UNESCO. Paris.
- KRISNAMOORTHY, C. & OVERSTREET, R., 1956. An experimental evaluation of ion-exchange relationships. *Soil Sci.* **69**. 41-53.
- LAUDELOUT, H. & VAN BLADEL, R., 1966. Interpretation of thermodynamic and thermochemical measurements of ion exchange reactions in clays. In: Limiting steps in ion uptake by plants from soils. Technical Reports Series No. 65.

- 8-18. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- LAPIDUS, L. & AMUDSON, N. R., 1952. The effect of longitudinal diffusion on ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.* **56**. 984-988.
- MADOS L., 1935. Emelkedő nátrium-telítettség hatása a talaj fizikai sajátságaira. *Mezőgazd. Kutatások.* **8**. 141-147.
- MARBUT, C. F., 1928a. A scheme for soil classification. *Proc. and Papers, First Intern. Congr. Soil Sci.* **5**. 1-31.
- MARBUT, C. F., 1928b. Reports of Sub-commissions. Subcommission II. Subcommittee for North and South America on the Classification and Nomenclature of Soils. In: *Proc. and Papers, First Intern. Congr. Soil Sci.* **1**. 248-269.
- MATTSON, S., 1928. The influence of exchangeable bases on the colloidal behavior of soil materials. *Proc. and Papers, First Intern. Congr. Soil Sci.* **2**. 185-211.
- VAN DER MOLEN, W. H., 1957. The exchangeable cations in soils flooded with sea water. *De inindaties gedurende 1944-1945-en tun gevolgen voor de landbouw.* *Ped.* **IX**. S-Gravenhage.
- MURAKÖZY K., 1902. A talajról. *Term. Tud. Közlöny.* **33**. (5) 593-713.
- PARISH, W., 1852. Buenos Aires and the province of the Rio de la Plata. London.
- PAULING, L., 1930. The structure of the micas and related minerals. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **16**. 123-129.
- POLINOV, B. B., 1956. Szovremennije zadaci ucenija o vivetrivanii. *Izbr. trudy.* 353-364. *Izd. Ak. Nauk SzSzsR.. Moszkva.*
- PRASZOLOV, L. I., 1914. Kremneze-misztűe korocski v pocsvah. *Zabajkal ckojoblaszti. Pocsvovedenie.* (3).
- REINIGER, P. & BOLT, G. H., 1972. Theory of chromatography and its application to cation exchange in soils. *Neth. J. agric. Sci.* **20**. 301-313.
- RIBBLE, J. H. & DAVIS, L. E., 1955. Ion exchange in soil columns. *Soil Sci.* **79**. 41-47.
- RICHARDS, L. A. (Ed.), 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agric. Handbook No. 60.* USDA. Washington, D. C.
- ROSS, C. S. & HENDRICKS, S. B., 1941. Clay minerals of the montmorillonite groups, their mineral and chemical relationships and factors controlling base exchange. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **6**. 58-62.
- 'SIGMOND E., 1902. A békéscsabai öntözött szikes réten végzett só-meghatározásokról. *Kísérletügyi Közlem.* **5**. (1) 47-69.
- 'SIGMOND E., 1903. Újabb tapasztalatok a szikes talajokról. *Kísérletügyi Közlem.* **6**. (2) 81-120.
- 'SIGMOND E., 1905. A szikes talajok tanulmányozása. *Kísérletügyi Közlem.* **8**. (3) 386-448.
- 'SIGMOND, E., 1916. A mesterséges zeolitok chemiai és fizikai sajátságairól. *Magyar Chem. Folyóirat.* **22**. 9-11.
- 'SIGMOND E., 1923. A hazai szikesek és megjavítási módjaik. *Magyar Tud. Akadémia.* Budapest.
- 'SIGMOND, A. A. J. DE, 1924. The alkali soils in Hungary and their reclamation. *Soil Sci.* **18**. 379-381.
- 'SIGMOND, E., 1926. Contribution to the theory of the origin of alkali soils. *Soil Sci.* **21**. 455-470.

- 'SIGMOND E., 1927. A talajkilúgozás kémiai ismérvei. MTA Mat. Term. tud. Ért. 44. 510-526.
- 'SIGMOND, E., 1928a. The chemical characteristics of soil leaching. Proc. and Papers, First Intern. Congr. Soil Sci. 2. 60-89. Washington, D. C.
- 'SIGMOND, E., 1928b. The classification of alkali and salty soils. Proc. and Papers, First Intern. Congr. Soil Sci. 1. 330-344.
- 'SIGMOND, E., 1929. Report on the genetics of alkali soils. Trans. Alkali Subcomm. Intern. Soc. Soil Sci., Budapest. A. 5-8.
- 'SIGMOND E., 1934. A Magyar Alföld szikeseinek jellemzése és osztályozása. In: Magyar Szikések. 3-20. Pátria, Budapest.
- SZABOLCS I., 1954a. Tiszántúli szikes talajaink szologyosodása. Agrokémia és Talajtan. 3. 361-368.
- SZABOLCS I., 1954b. Hortobágy talajai. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- SZABOLCS I., 1961. A vízrendezések és öntözések hatása a tiszántúli talajképződési folyamatokra. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- SZABOLCS, I., 1969. The influence of sodium carbonate on soil forming processes and on soil properties. Agrokémia és Talajtan. 18. Suppl. 37-68.
- SZABOLCS I. & DARAB K., 1955. Az oldható sók dinamikája öntözött talajokban. Agrokémia és Talajtan. 4. 251-265.
- SZABOLCS, I. & DARAB, K., 1958. Accumulation and dynamism of silicic acid in irrigated alkali ("szik") soils. Acta Agron. Sci. Hung. 8. 213-235.
- SZABOLCS, I. & DARAB, K., 1966. The effect of the kind of anions on the calcium-sodium ion exchange in soils. Agrochimica. 10. 344-353.
- SZABOLCS I., DARAB K. & VÁRALLYAY GY., 1968. A tiszai öntözőrendszerek és a Magyar Alföld talajainak termékenysége. I. Az öntözés talajtani lehetőségei és feltételei Szolnok, Hajdu-Bihar, Békés és Csongrád megyék területén. Agrokémia és Talajtan. 17. 453-464.
- SZABOLCS I., DARAB K. & VÁRALLYAY GY., 1969. A tiszai öntözőrendszerek és a Magyar Alföld talajainak termékenysége. II. A talajvíz kritikus mélysége a kiskörei öntözőrendszer által érintett területeken. Agrokémia és Talajtan. 18. 211-220.
- SZABÓ J., 1861. Geológiai viszonyok és talajnemek ismertetése. I. Békés és Csanád megye. Herz J. nyomása, MGE kiadása. Pest.
- TESCHEDIK S., 1804. Über die Kultur und Benützung der sogenannten Székes Felder in der Gegend an der Thers Patriotisches Wochenblatt für Ungarn. III. Pest.
- THOMAS, H. C., 1949. The kinetics of fixed-bed ion exchange, theory and application. In: Ion Exchange. (Ed.: NAHOD, F. C.) 29-43. Academic Press. New York.
- TIMKÓ J., 1913. A magyar puszták és a délorosz sztyeppe. Földrajzi Közlem. XLI. 20.
- TRAVNIKOVA, L. SZ., GRADUSZOV, B. P. & CSIZSIKOVA, N. P., 1973. Ceolitu v nekotoruh pocsva. Pocsvovedenie (3) 106-114.
- TREITZ P., 1896. A magyarországi szikes talajok és azok javítása. A szerző kiadása.
- TREITZ P., 1902. Szikes talajok Magyarországon. Természettud. Közöny. XVIII. 12.

- TREITZ P., 1924. A sós és szikes talajok természetrajza. Pátria. Budapest.
- VAGELER, P., 1932. Der Kationen- und Mineralhaushald der Mineralbodens. Berlin.
- VANSELOW, A. P., 1932. Equilibria of base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Sci. 33. 95-113.
- DE VAULT, D., 1943. The theory of chromatography. J. Am. Chem. Soc. 65. 534-540.
- VERMEULEN, T. & HIESTER, N. K., 1954. Ion exchange and adsorption column kinetics with uniform partial presaturation. Jour. Chem. Phys. 22. 96-101.
- WIEGNER, G., 1931a. Some physico-chemical properties of clays. Base exchange or ion exchange. J. Soc. chem. Ind. 1. 65-71.
- WIEGNER, G., 1931b. Some physico-chemical properties of clays. II. Hydrogen clay. J. Soc. Chem. Ind. 1. 105-112.
- WIEGNER, G., 1936. Ionenumtausch und Struktur. 3rd Intern. Congr. Soil Sci. 3. 5-28.
- WIEGNER, G. & PALLMANN, H., 1929. Über Wasserstoff und Hydroxyl schwarmionen am suspendierte Tellchen und Dispergierte Ultramikronen. Mittlungen der Konferenz der II. Kommission der Internationalen Bodenkundliche Gesellschaft. 92-144. Budapest.
- WIKLANDER, L., 1964. Cation and anion exchange phenomena. In: Chemistry of the Soil. (Ed.: BEAR, F. E.). Chapter 4. Reinhold. New York.
- WIKLANDER, L. & GIESEKING, J. H., 1948. Exchangeability of adsorbed cations. Soil Sci. 66. 377-385.
- WISSOTSKI, G., 1899. Soil zones of European Russia in connection with the salt content of the subsoils. Pedologie. 1. 19.

DARAB KATALIN  
Budapest, II., Garas u. 24/A.

*Érkezett: 1992. január 3.*